

(54) CRACKING OF HEAVY OIL UNDER BASIC CONDITION BY USE OF ALKALINE EARTH METAL TO INCREASE YIELD OF DISTILLATE OIL

(11) 59-75985 (A) (43) 28.4.1984 (19) JP

(21) Appl. No. 57-186753 (22) 26.10.1982

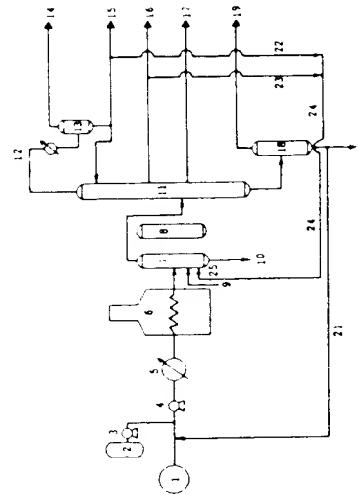
(1) NIHON SETSKAI KOGYOSHO K.K.

510 Int. Cl.: C10G9/00, C10G55/04

(51) Int. Cl. C10G9/00, C10G55/04

PURPOSE: To reduce formation of coke and gas and increase the yield of distillate oil, by pouring a part of light oil produced by thermal cracking of heavy oil into the bottom of a soaking drum.

CONSTITUTION: Heavy oil 1 to which a slurry of an alkaline earth metal oxide or hydroxide has been injected from a container 2, is sent into a heating oven pipe 6 via a heat exchanger 5. After adjustment of temperature and pressure to 350~550°C and 1~20kg cm²G, the heavy oil is fed into soaking drums 7, 8 and is made stay there for 1sec~30min. In the soaking drum, asphaltene, heavy metal, sulfur, etc. are fixed for separation by sedimentation or deposition while the conditions for strongly basic surface activation is maintained by use of steam blown from a nozzle 9. Then the heavy oil is fed into a distillation tower 11 for fractionation into gas 14, gasoline 15, kerosene 16, gas oil 17 and fuel oil 19. A part of the light distillate oils 15, 16 is blown into the bottom of the soaking drum 7 through lines 22~24 to expel oils remaining in pitch and coke in the drum, for recovery.



(4) CONVERSION OF HEAVY HYDROCARBON TO LIGHT HYDROCARBON

(11) 59-75986 (A) (43) 28.4.1984 (19) JP

(2) Appl. No. 57-186148 (22) 25.10.1982

(71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) NOBUMITSU OOTAKE(1)

(51) Int. Cl³, C10G47/02, C10G47/26

PURPOSE: To prevent coking phenomenon and convert heavy oil to light oil efficiently, by mixing a heavy hydrocarbon oil with a water solution of a specified metal compd. by emulsification and treating the mixture with hydrogen at a high temperature.

CONSTITUTION: A water solution of at least one water-soluble metal compd. selected from Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, V and Cu compds. in the concentration of 50~8,000ppm as metal, is added to a heavy hydrocarbon oil for mixing to form an emulsion. Then hydrogen is fed into the mixture in a volume ratio of 100~500Nm³/kl for interaction at 380~550°C for 1min~2hr under the pressure of 30~300kg/cm² to cause conversion of the heavy oil to a light oil.

EFFECT: Formation of coke is prevented without lowering the conversion, leading to controlled gasification and improved liquid selectivity of hydrogen in the reaction.

54) REFINING OF DECOMPOSITION GAS FROM SOLID WASTE

(11) 59-75987 (A) (13) 284-1984 (19) JP

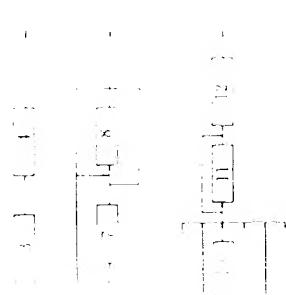
Appl. No. 57-186797

(51) TSUKISHIMA KIKAI K.K.(2) (52) TOMIO HAYASE(2)

51) Int. Cl. C19K3/00, C01B3/50

PURPOSE: To produce efficiently a high-quality gas suitable for city gas, etc., by recycling a part of refined gas after steam reforming and/or CO conversion, to a hydrogenation process in the refining of gas obtained by decomposition of solid wastes.

CONSTITUTION: Solid wastes such as city refuse are crushed and fed into a



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—75987

⑫ Int. Cl.³
C 10 K 3/00
C 01 B 3/50

識別記号

府内整理番号
6561—4H
7918—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 固形廃棄物分解ガスの精製法

⑮ 特 願 昭57—186797

⑯ 出 願 昭57(1982)10月26日

⑰ 発明者 早瀬富夫

横浜市緑区しらとり台26—6

⑰ 発明者 山口克誠

横浜市金沢区釜利谷町2186—10

4

⑰ 発明者 戸井田努

横須賀市桜ヶ丘2—201—133

⑮ 出願人 月島機械株式会社

東京都中央区佃2丁目17番15号

⑯ 出願人 京葉瓦斯株式会社

市川市市川南2丁目8番8号

⑰ 出願人 日揮株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2

番1号

⑯ 代理人 弁理士 伊東慶雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

固体廃棄物分解ガスの精製法

2. 特許請求の範囲

1. 固体廃棄物分解ガスを、前処理工程、2段階の水蒸気工程、水蒸気改質工程および／またはCO転化工程、さらに必要に応じ水蒸気工程の後に脱硫工程および／または脱塩素工程を設けて精製するに際し、水蒸気改質工程および／またはCO転化工程の後の精製ガスの一部を各水蒸気工程にリサイクルすることを特徴とする固体廃棄物分解ガスの精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固体廃棄物分解ガスの精製法に関するもので、詳しくは熱分解された固体廃棄物分解ガスを小ウツボトル、油洗浄、脱硫等の前処理工程、2段階の水蒸気工程、必要に応じて脱塩素工程および／または脱硫工程、水蒸気改質工程および／またはCO転化工程を設けて精製するに際し、水蒸気改

スの一部を各々の水蒸気工程にリサイクルすることによって、都市ガス等に好適なガスを効率よく製造する固体廃棄物分解ガスの精製法に関するもの。

都市ゴミ等の固体廃棄物分解ガスの処理方法として現在行なわれている方法の一つとしては、1として燃却燃焼と埋立処分である。埋立処分は埋立地が不足してきているため、徐々に少なくなってきており、燃却燃焼はその分増加してきている。燃却処理では最近エネルギーの有効利用のため、余熱が積極的に利用されている。しかし、燃却法での熱利用は、余熱が熱気化または海水の形態でしかとれないため、その利用率には自ら制約がある。

しかも燃却処理方法は、環境衛生、処理施設付近の住民の諸要求や処理する廃棄物の高カロリー等の諸問題が生じてきている。さらに、最近のエネルギーの有効利用の観点から、燃却処理に代ってこれら廃棄物を熱分解処理し、熱能として利用する考えが広まっている。

としては、

- ① 廃棄物を破碎し、不燃物をできるだけ分離して可燃物の濃度を高めた廃棄物を固体燃料として使う方法、
- ② 廃棄物を低温で熱分解して、液体燃料、即ちタールを収率よく回収し、液体燃料として使う方法、
- ③ 廃棄物を高温で熱分解してガス化し、ガス燃料として使う方法、および
- ④ 廃棄物を分別し、有機分をメタン酵酛させて、ガス燃料として使う方法

等がある。

このうち、廃棄物をガス化または液化して燃料化した場合には、開発することによりエネルギーも高くなり、取扱いやすくなり、クリーンな燃料になるため高質燃料化することができる。廃棄物より生成する液体燃料、即ちタールは固体物が生成するため、燃料としては取扱いにくい。このため550℃以上の高温で熱分解してガス化し、ガス燃料を回収する方が多く開発されている。固体

- 3 -

その他の部分にガム状物質を生成する恐れがあり、加熱するとコーティングの心配がある。
③ 発熱量が低く、燃焼速度が遅い、
等である。

LPGやナフサを原料とした従来の水蒸気改質工程では原料中の硫黄化合物が触媒毒となるため、これを除去するために水蒸気脱硫を行なうのが一般的であるが、しかし従来どおりの水蒸気精製法を導入する場合、熱分解生成ガス中には一酸化炭素、炭酸ガスが共存しており、メタン化反応を併発して反応熱により著しく温度が上昇し、水蒸気脱硫工程に悪影響を及ぼすという不都合が生じる。

一方、さらにこのガスを水蒸気改質することを考えると炭素析出の観点から供給原料中のオレフィンは制限をはるかに思っている。しかも水蒸気脱硫工程で水蒸してオレフィンを減少させると反応熱により著しい発熱を起す恐れもある。

本発明は、これら固体廃棄物から高品質の燃焼ガスを精製する際の問題点を克服すべくなされた

廃棄物の熱分解生成ガスは洗浄するだけで簡単に精製することができるし、利用範囲も広く、またエネルギー利用率も高い。従って、固体廃棄物を550℃以上の高温で熱分解して、生成したガスを精製すれば、そのままでも燃料ガスとしての有効利用を図れるが、さらに高度処理すれば、廃棄物の持っているエネルギーを例えは都市ガスとして通したものにすることができる。

一般に固体廃棄物の熱分解生成ガスは、主として水素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、C₂以上の炭化水素よりなり、この他不活性ガス及び少量の硫黄化合物、硝酸化合物、アンモニアなどの不純物を含有するガスである。

以上のような固体廃棄物の熱分解生成ガスをそのまま都市ガスとするには、以下のような欠点がある。

- ① 有害成分(CO、硫黄化合物、塩素化合物)が多い、
- ② オレフィン、ジエン類、アセチレンなどが多く、コーティング即ちガス導管、ガスバーナー

- 4 -

する固体廃棄物分解ガスの精製法を提供することを目的とし、特に分解ガスが不飽和炭化水素や一酸化炭素を多く含有し、水素が不足している場合に有効に利用される。

本発明者らは、この目的に沿って既往研究の結果、水蒸気改質および/またはCO転化後の精製ガスの一部を2段階の水蒸気反応器の各々にリサイクルすることによって前記目的が達成されることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、固体廃棄物分解ガスを前処理工程2段階の水蒸気工程、水蒸気改質工程および/またはCO転化工程、さらに必要に応じ水蒸気工程の後に脱硫工程および/または脱塩素工程を設けて精製するに際し、水蒸気改質工程および/またはCO転化工程の後の精製ガスの一部を各水蒸気工程にリサイクルすることを特徴とする固体廃棄物分解ガスの精製法にある。

このようにして得られたガスはさらに削熱、希釈などの処理を行なって都市ガスとして使用する

以下、本発明を第1図に基いて具体的に説明する。第1図は本発明の実施方法の一例を示すプロックフローダイヤグラムである。

処理場に集められた都市ごみあるいは木質系廃棄物（細木くず、木くず、バカラ等）等の固形廃棄物は熱分解工程に供給される。ここで、これらの固形廃棄物は熱分解炉で熱分解される。熱分解炉の形式については、固形廃棄物直接分解炉に供給できず、一度破碎工程を通して粒径を小さくすると同時に粒度をある程度そろえる必要がある。熱分解炉に流動層炉を使用する場合には、固形廃棄物は必ず破碎する必要がある。熱分解生成ガス中に窒素ガスが多量に混入している場合には、製品のガス発熱量が低くなるので、熱分解生成ガス中の窒素ガス濃度はできるだけ低い方が好ましい。このため熱分解方式は自ら決まり、本発明実施のために使用できる熱分解方式としては、低発熱量の固形廃棄物では、

① 分解炉と分解熱を供給する燃焼炉の分かれている2塔式流動層方式（特許第871982号）

- 7 -

数のスクラバーを用いる。通常の熱分解生成ガスに対しては2段のスクラバーを用いることが望ましい。洗浄液は水、その他の各種溶媒を用いることができるが、本発明の方法には凝縮液を用いる洗浄法が望ましい。ここで凝縮液とは水蒸気を主とするガス中の凝縮成分がガスを冷却する際凝縮して得られる液のことをいう。凝縮液を冷却して洗浄液として用いる場合、ガスは洗浄と共に冷却されて、凝縮液が生成するので、これを洗浄液として用びスクラバーに供給し、一部を排出することにより何等洗浄液の消費および多量の廃液発生を伴うことなしに洗浄が可能となる。2段スクラバーで凝縮液による洗浄の一例を述べると、第1段のpH 8～9、第2段のpH 10～11の条件下で洗浄液のガスの有害ガス濃度は塩化水素10～30ppm、塩化メチル1,000～2,000ppm、アンモニア1～10ppm、硫化水素2,000～4,000ppm、シアノ化水素0.1ppm以下となる。熱分解温度は熱分解工程の熱源、熱交換器、熱回收装置等の

を含む通常加熱方式、

② 燃料を用いた部分燃焼方式、
が考えられる。

高発熱量の固形廃棄物では上記の方法の他に空気を用いた部分燃焼方式が考えられる。燃分解は、550℃以上で行なわれる。

熱分解された固形廃棄物分解ガスは、次にホットボトル、洗浄、油洗浄、脱脂等の前処理工程に適宜供せられる。好ましい前処理工程としては、たとえば熱分解炉から出たガスは洗浄工程で洗浄される。分解生成ガスの主成分は水素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、エタン、エチレン、アロビレン、ブタジエン、ブタン等であるが、微量有機ガスとして塩化水素、アンモニア、硫化水素、シアノ化水素等が含まれており、その濃度は都市ごみの場合、通常塩化水素1,000～3,000ppm、塩化メチル1,000～2,000ppm、アンモニア6,000～12,000ppm、硫化水素6,000～8,000ppm、シアノ化水素300～600ppmである。洗浄工程は上記有害成分を除去する工程であり、1ヶまたは複数

- 8 -

が用られる。

洗浄されたガスは必要ならガスホルダーに貯蔵し、また一部のガスを熱分解工程に補助燃料として戻してもよい。残部はそのまま、または加重し油洗浄工程に供給される。洗浄工程を出たガスには有機化合物としては塩化水素の他に塩化メチルが含まれてあり、通常の都市ごみの熱分解生成ガスでは、洗浄後約1,000～2,000ppm程度あり、それ以外の有機酸化合物の濃度は微弱程度である。硫黄化合物は、硫化水素以外では有機硫黄化合物が100～1,000ppm程度含まれている。油洗浄工程では、ガス中に含まれているタール分を灯油などの油と接触させて除去する。タール分吸収液の油は、熱分解工程の補助燃料として使用可能である。

このように油洗浄されたガスは、脱硫するかまたは脱硫せずそのまま第1水洗工程に供給される。脱硫、すなわち硫化水素(H₂S)の除去は常温で硫酸銅、硫酸亜鉛やシリカ系等の既知の吸着剤

第1の水蒸工程は、前処理としての脱脂をしない場合は120℃以上、常圧～50kg/cm²Gの範囲で、また脱脂をした場合は60℃以上、常圧～50kg/cm²Gの範囲で行なわれる。本発明においては、搬送する水蒸気改質工程および／またはCO転化工程後の精製ガスの一部を第1水蒸工程または搬送の第2水蒸工程にリサイクルするため、水蒸反応は前処理された分離ガスおよびリサイクルガス中の水素により行なわれる。このように精製された水素含有量の高いリサイクルガスを水蒸工程に導入するのは、分離ガス中の水素含有量の不足に起因して水素精製ができない状態や分離ガス中に不飽和炭化水素が多量に含まれる場合に生じる水蒸反応の温度上昇を防止し、しかも分離ガス中に一酸化炭素が多い場合においても一酸化炭素に起因する水蒸反応における反応阻害を少なくすることができ、水蒸工程前に外部水素を導入する必要が全く生じない。このように水蒸工程にリサイクルガスを導入するのは、水素含有量が少なく、不飽和炭化水素や一酸化炭素含有量が多い分

- 11 -

び炭化水素は必要に応じて後続の工程にて化学吸収法により除去される。先ず炭化水素は液状カルシウム(CaCO₃)などを吸収剤として吸収でき、炭化水素は、アミン系吸収剤や炭酸カリウム(K₂CO₃)等の吸収剤により吸収除去できる。さらに、後続工程として、水蒸気改質工程が該合には、化学吸収法により除去できなかった未吸収の炭化水素や炭化水素を液化亜鉛やアルミニウム、シリカ系の吸着剤を組み合わせることにより、水蒸気改質用触媒に許容できるレベル以下まで吸着除去される。

以上のような各工程を経て、原料ガス中の不純物が除去される。このように精製された原料ガスの一部または全部を水蒸気改質および／またはCO転化し、得られたガスの一部を第1水蒸工程または第2水蒸工程にリサイクルする。このリサイクルするラインには得られるガスを昇圧するための圧縮機や第1の水蒸工程の前段2カ所にリサイクルするためのポンプのうちの1台が必

要ガスを使用するときに適している。またリサイクルガスは、第1水蒸工程における水蒸工程触媒の活性が低下したときには第2水蒸工程に切り換えれば、第1水蒸工程の空開率度(SV)を小さくし転化率の維持が図られる。

このようにして得られたガスは第2水蒸工程によってガス中の不純物である炭素化合物、精製化合物、あるいはオレフィン類が200～500℃、常圧～50kg/cm²Gの範囲で原料ガス中の水素により水蒸され、それぞれ炭化水素(HC_x)、炭化水素、飽和炭化水素に変換される。また、前述のごとく、第1水蒸工程における水蒸工程触媒の活性が低下したときは、リサイクルガスは第2の水蒸工程に導入され、転化率の維持が図られる。

第1の水蒸における触媒としては、パラジウム系、白金系、ルテニウム系等の触媒。第2の水蒸における触媒としてはニッケル、コバルト、エリブデンおよびタンクスチタンの一種または二種以上の組み合わせた触媒が使用される。

前記第2の水蒸により生成された炭化水素がJ.

- 12 -

その他の残余ガスは副品ガスの要求に応じて、必要によりメタノ化、脱炭酸され、都市ガスとされる。

以上のごとく本発明により以下のとき効果を與する。

- ① 原料ガス中の水素が不足している場合でも、外部水素が不要である。
- ② 分離ガス中の一酸化炭素が多い場合でも一酸化炭素による水蒸反応の反応阻害を小さくできる。
- ③ 不飽和炭化水素に起因する水蒸反応における温度上昇を抑えられる。
- ④ リサイクルガスの経路を変えることにより、同一触媒で長時間運転が可能である。

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。

比較例 1

都市ごみ(1)を2場流動層式熱分離炉にて680～730℃で熱分解し、洗浄、油洗浄等の

第 1 表

N_2H_4 を酸化鉄層にて脱臭した後、リサイクルガス 6 N ゴ/ hr と混合し、バラジウム触媒を充填した第1水蒸反応器へ 80°C で供給し、出口ガスをさらに加熱して 330°C でニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水蒸反応器へ送り水蒸反応を行なった。得られたガスをアルカリで洗浄し、塩化水素を除去し、次いで酸化鉄にて脱臭して精製ガスを得た。このガスの一部をリサイクルガスとして用い、最終的に脱臭後の精製ガス中の塩素濃度は 760 ppm、イオウ濃度は 310 ppm であり、精製が不十分であった。

比較例 2

都市ごみ (II) から得られた第2表に示す組成を有する熱分解ガスを比較例 1 と同様に処理して精製ガスを得た。

当し、熱分解ガスとリサイクルガスの流量はいずれも 3 N ゴ/ hr 。

精製ガス中の $\text{CO} = 1 \text{ ppm}$, $\text{S} = 1 \text{ ppm}$ 以下で十分精製されていた。

成 分	割合 (mol %)
H_2	12.5
CO	24.9
CO_2	20.7
N_2	7.8
CH_4	15.6
C_2H_4	11.7
C_2H_6	3.0
C_3H_6	2.1
C_4H_8	0.1
C_4H_{10}	0.3
C_6H_6	0.1
Cs	0.1
ジエン、アセチレン類	0.6
H_2S	0.2
R-SH	0.1
HCl	< 0.01
R-CI	0.2

- 15 -

- 16 -

第 2 表

成 分	割合 (mol %)
H_2	24.6
CO	31.2
CO_2	16.6
N_2	2.5
CH_4	13.8
C_2H_4	6.4
C_2H_6	0.9
C_3H_6	1.6
C_4H_8	0.1
C_4H_{10}	0.8
C_6H_6	0.4
Cs	0.2
ジエン、アセチレン類	0.6
H_2S	0.2
R-SH	0.1

実験例 1

第1表に示す組成の分解ガス 3 N ゴ/ hr を酸化鉄層にて脱臭した後、リサイクルガス 6 N ゴ/ hr と混合し、バラジウム触媒を充填した第1水蒸反応器へ 80°C で供給し、出口ガスをさらに加熱して 330°C でニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水蒸反応器へ送り水蒸反応を行なった。得られたガスをアルカリで洗浄し、塩化水素を除去し、次いで酸化鉄にて脱臭した後、スチーム 1.4.5 kg/ hr を加えて 500°C に加熱して、ニッケル触媒層に送入し水蒸気改質を行なった。この水蒸気改質後のガスを冷却し、水蒸気を凝縮して第3表の組成を有するガスを得た。このガスの一部をリサイクルガスとして第1水蒸反応器上流に導入し、最終的に脱臭後の精製ガス中の塩素濃度は 1 ppm 以下、イオウ濃度も 1 ppm 以下であり、精製が十分であった。

特開昭59-75987 (6)

第 3 表

成 分	割 合 (mol %)
H ₂	36.4
CO	1.5
CO ₂	34.5
N ₂	4.5
CH ₄	23.1

触媒層に送入し、CO転化を行なった。このCO転化後のガスを冷却し、水蒸気を液縮して第4表の組成を有するガスを得た。このガスの一部をリサイクルガスとして第1水素反応器上流に導入し最終的に脱硫装置の精製ガス中の塩素濃度は1 ppm以下、イオウ濃度も1 ppm以下で精製が十分であった。

第 4 表

成 分	割 合 (mol %)
H ₂	20.1
CO	0.2
CO ₂	41.5
N ₂	7.1
CH ₄	14.6
C ₂ H ₆	13.7
C ₃ H ₈	2.0
C ₄ H ₁₀	0.4
C ₆	0.4

- 20 -

実験例 2

第1表に示す組成の分離ガス3 Nm³/hrを酸化鉄層にて脱硫した後、リサイクルガス6 Nm³/hrと混合し、バラジウム触媒を充填した第1水素反応器へ80°Cで供給し、出口ガスをさらに加熱して330°Cでニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水素反応器へ送り水素反応を行なった。得られたガスをアルカリで洗浄し、炭化水素を除去し、次いで酸化鉄で脱硫した後、ステーム14.5 kg/hrを加えて370°Cに加熱して、鉄-クロム

- 19 -

実験例 3

実験例2と同様な方法で長時間テストを行なつたところバラジウム触媒を充填した第1水素反応器の温度上昇が徐々に少なくなり、活性が低下してきた。340時間運転後に第1水素反応器の出口ガス分析を行ない、不飽和炭化水素を測定すると第5表のことくテスト開始直後に較べ1.8倍もの不飽和炭化水素が含まれていた。そこでリサイクルガスをニッケル-モリブデン触媒を充填した第2水素反応器の上流の予熱器に入れて、第1水素反応器には分離ガスのみを送入するようにしたところ、空間速度が小さくなつたため、再び転化率が高くなり、不飽和炭化水素は第6表のごとくきれいに水素され、600時間後も不飽和炭化水素は10ppm以下であった。また最終的に、脱硫装置の精製ガス中の塩素濃度は1 ppm以下、イオウ濃度も1 ppm以下で精製が十分であった。

第 5 表

成 分	割 合 (mol %)	
	運転開始 直 後	340 Hrs 運転後
C ₂ H ₆	0.7	1.3
C ₃ H ₈	0.2	0.4
C ₄ H ₁₀	0.1	0.1
ジエン、アセチレン類	<0.01	<0.01

第 6 表

成 分	割 合 (mol %)
C ₂ H ₆	2.0
C ₃ H ₈	0.6
C ₄ H ₁₀	0.3
ジエン、アセチレン類	0

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示すブロックフローダイアグラム。

特許出願人 月島機械株式会社
 京東瓦斯株式会社
 日齊株式会社
 代理人 弁理士 伊東辰哉
 代理人 弁理士 伊東哲也

- 23 -

第1図

